



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le .....

18 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CRÉÉ PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:	)	
	)	
<b>Michel PHILIPPE et al.</b>	)	
	)	
Application No.: New U.S. Patent Application	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Filed: April 12, 2004	)	Examiner: Unassigned
	)	
For: N- $\alpha$ - AND N- $\epsilon$ -LYSINE AND	)	
ORNITHINE COMPOUNDS	)	
COMPRISING A THIOL FUNCTION	)	
AND COSMETIC USE THEREOF	)	

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 03 04575, filed April 11, 2003, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 03 04575.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:   
Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: April 12, 2004

1. *unidentified*



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>11 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304575</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>11 AVR. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Françoise BOURDEAU - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA03134/FB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N° <input type="text"/> Date <input type="text"/>
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivé de N-alpha et N-epsilon-lysine et ornithine à fonction thiol et leur utilisation en cosmétique			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.88.10	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304575</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA03134/FB		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		BOURDEAU		
Prénom		Françoise		
Cabinet ou Société		L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.10		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Françoise BOURDEAU		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> <b>M. ROCHET</b>		
11-Avril-2003				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DERIVE DE N- $\alpha$  et N- $\epsilon$ -LYSINE ET ORNITHINE A FONCTION THIOL ET LEUR  
UTILISATION EN COSMETIQUE

5

L'invention a pour objet l'utilisation en cosmétique de dérivés poly-N- $\alpha$  et N- $\epsilon$ -lysines et ornithine à fonction thiol. Elle vise également de nouveaux dérivés poly N- $\alpha$  et N- $\epsilon$ -lysines et ornithine à fonction thiol ainsi que des compositions cosmétiques  
10 contenant ces nouveaux composés.

Il est connu des homo-oligomères et homo-polymères à base de polylysine (N- $\alpha$  et N- $\epsilon$ ) en cosmétique, notamment dans le cadre du soin de la fibre (JP2002293719) et de leur activité antiseptique (JP2001328920).

15

Cependant ces composés présentent des problèmes d'écotoxicité importants qui limitent fortement leur potentiel d'application. Il est également nécessaire d'améliorer la rémanence de ces polymères cationiques sur la fibre.

20

Le terme "matière kératinique" englobe la peau, les ongles et les fibres kératiniques. On entend par "*fibres kératiniques*", les cheveux, les cils, les sourcils, les poils et notamment les cheveux. La présente invention vise en particulier les fibres  
kératiniques.

25

Au sens de la présente invention, on entend par "*dépôt rémanent sur les fibres kératiniques*", un revêtement continu ou non formé sur chaque fibre restant présent après cinq shampooings consécutifs.

30

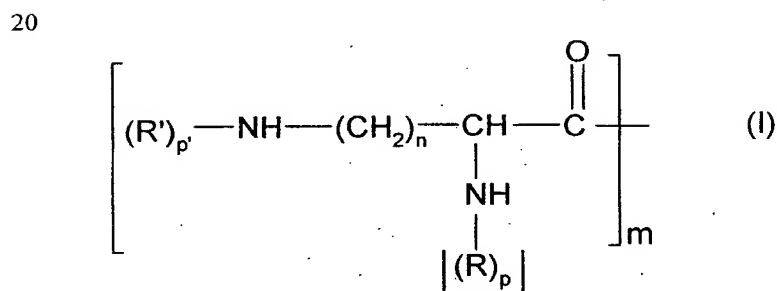
Dans la définition indiquée ci-avant du terme "*dépôt rémanent sur les fibres kératiniques*", le revêtement peut représenter, d'un point de vue chimique, les polylysines selon l'invention, seules ou encore les polylysines en mélange avec d'autres composés cosmétiquement actifs.

Au sens de la présente invention, on entend par « gainage », une enveloppe formée à la surface de chaque fibre, notamment chaque cheveu, après séchage de la composition cosmétique.

5 On utilise l'abréviation "*poly-N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine*", pour -dénommer ensemble les dérivés poly-N- $\alpha$ - lysine, poly-N- $\alpha$ -ornithine, poly-N- $\epsilon$ -lysine et poly-N- $\epsilon$ -ornithine. On utilise l'abréviation "*poly- N-  $\epsilon$  -lysine et ornithine*", pour dénommer ensemble les dérivés poly-N- $\epsilon$ -lysine et poly-N- $\epsilon$ -ornithine. La configuration de la lysine et de l'ornithine peut être L ou D ou encore un mélange des deux.

10 Le problème posé par la présente invention est de fournir des polylysines formant un dépôt rémanent sur les matières kératiniques, et notamment sur les cheveux et apportant, en outre, de bonnes propriétés cosmétiques aux matières kératiniques, et notamment aux cheveux, comme de la douceur, du lissage et un meilleur démêlage.

15 Pour résoudre ce problème, l'invention propose l'utilisation des poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, pour former un dépôt rémanent sur les matières kératiniques, et notamment sur les fibres kératiniques:



dans laquelle:

25 P différent de P' et P, P' = 0 ou 1  
n = 3 ou 4

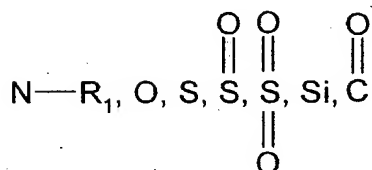
Si P' = 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- $\epsilon$  ;

30 Si P = 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- $\alpha$ ;

Si P ou P' = 1, alors R ou R' = A-SH, avec



- A = chaîne hydrocarbonée en C-1 à C-30, saturée ou non, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéro-atomes ou fonctions tels

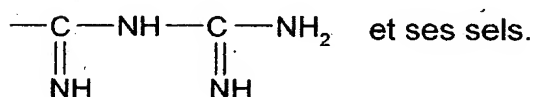
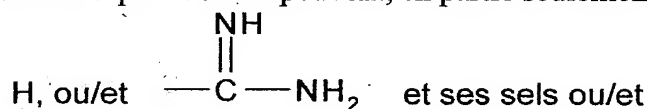


5

ou/et par un ou plusieurs cycles aromatiques ou non aromatiques (à 5, 6 ou 7 chaînons) et pouvant être substituée par un ou plusieurs groupements : COOH, OH, NH<sub>2</sub>, alkyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy, alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl,

10

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter



15

- R<sub>1</sub> = H, alkyl (C-1 à C-8), acyl (C-1 à C-8), alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonyl, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyl, halogéno.
- A peut être également représenté par un cycle aromatique ou non aromatique à 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués par les mêmes groupements déjà listés pour la chaîne aliphatique.
- m = 3 à 10000.

20

De préférence, le taux de greffage de fonction thiol sera supérieur ou égal à 1%.

25

Avantageusement, les poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine répondant à la formule I présentent:  $5 < m < 1000$ .

Le "*taux théorique de greffage de fonction thiol*" représente le pourcentage  
5 théorique en unité lysine ou ornithine porteuse de la fonction thiol dans le composé de formule I.

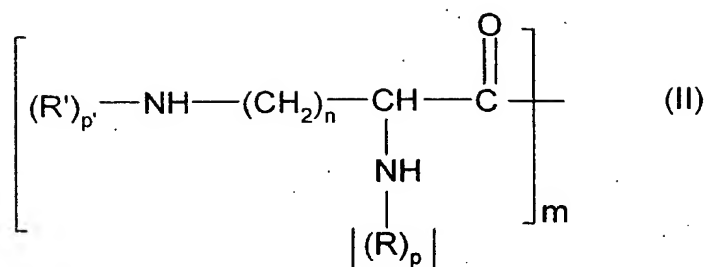
Avantageusement, on utilise des poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, en association ou non avec un actif cosmétique conventionnel pour  
10 former un dépôt rémanent sur les matières kératiniques.

Le caractère fortement cationique des composés de formule générale (I) conduit, une fois ceux-ci déposés sur la fibre, à une bonne adhésion d'actifs cosmétiques conventionnels anioniques, comme des colorants, conditionneurs, hydratants, émollients  
15 ou filtres solaires. Ces actifs possèdent pourtant, lorsqu'ils sont utilisés seuls, une très faible affinité pour la matière kératinique.

Un autre grand avantage des polylysines de l'invention est de posséder une réactivité covalente, par exemple avec les cheveux « via » la formation de liaisons  
20 disulfures. Ce point renforce encore l'intérêt pour l'obtention d'une rémanence importante sur la fibre, comparativement à des polymères cationiques non fonctionnalisés par des fonctions thiol

Plus avantageusement, on utilise des poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de  
25 formule I, à fonction thiol, en association avec au moins un actif cosmétique conventionnel anionique, comme des colorants, conditionneurs, hydratants, émollients ou filtres solaires, pour former un dépôt rémanent sur les matières kératiniques.

Un autre objet de l'invention concerne de nouveaux dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et  
30 poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II ci-après:



P différent de P' et P, P' = 0 ou 1

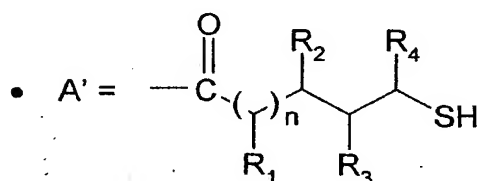
n = 3 ou 4

Quand

- P' = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-ε ; quand P = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-α.

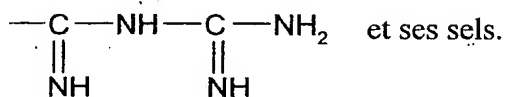
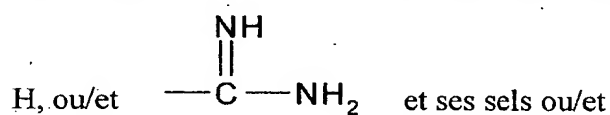
Quand

- P ou P' = 1, alors R ou R' = A'-SH.



- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, alkyl (C-1 à C-8), amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy, alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl.

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter



- m = 3 à 10000.

De préférence, le taux de greffage de fonction thiol sera supérieur ou égal à 1 %.

L'invention concerne également des compositions cosmétiques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un dérivé de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol de formule II.

5

Dans les compositions conformes à l'invention, le ou les dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol de formule II sont, de préférence, présents à des concentrations comprises entre 0,05 et 30 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Conformément à l'invention, la composition contient avantageusement, en outre, des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les polymères fixants, les épaississants, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les parfums, les conservateurs, les protéines, les vitamines non réactives, les provitamines non réactives, les polymères non fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, modifiées ou non, des agents régulateurs de pH, des oxydants, des réducteurs, des catalyseurs et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les matières kératiniques, notamment sur les cheveux.

15  
20

Le milieu cosmétiquement acceptable est, de préférence, constitué par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools, les esters, les cétones ou les silicones volatiles cycliques ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée dans un dispositif aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur, qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures halogénés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther (DME), l'azote, l'air

30

comprimé. On peut aussi utiliser des mélanges de propulseurs. De préférence, on utilise le diméthyl éther.

Avantageusement, l'agent propulseur est présent à une concentration comprise  
5 entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 %.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être appliquées notamment sur des cheveux secs ou humides.

10

Les dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol de formule II sont préparés, de façon générale, par réaction sous atmosphère inerte, par exemple, de poly-N- $\epsilon$ -lysine fournie notamment par la compagnie Chisso ou de poly-N- $\epsilon$ -lysine à fonction guanidine ou biguanide avec une thiolactone comme la N-acétyl-  
15 homocystéinethiolactone fournie notamment par la société Fluka. La durée de la réaction peut notamment varier entre 30 minutes et 24 heures. Préférentiellement, la température de la réaction est comprise entre 0 et 80°C. Les polylysines peuvent éventuellement être partiellement salifiées.

20

La composition de l'invention peut être à usage cosmétique ou pharmaceutique. Préférentiellement, la composition de l'invention est à usage cosmétique. Aussi, la composition doit contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par "cosmétique", on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de  
25 toucher agréables.

30

En particulier, la composition à application sur le cuir chevelu ou les cheveux peut se présenter sous forme d'une lotion de soin capillaire, par exemple d'application journalière ou bi-hebdomadaire, d'un shampoing ou d'un après-shampoing capillaire, en particulier d'application bi-hebdomadaire ou hebdomadaire, d'un savon liquide ou solide de nettoyage du cuir chevelu d'application journalière, d'un produit de mise en forme de la coiffure (laque, produit pour mise en pli, gel coiffant), d'un masque traitant,

d'une crème ou d'un gel moussant de nettoyage des cheveux. Elle peut encore se présenter sous forme de teinture ou de mascara capillaire à appliquer au pinceau ou au peigne.

- 5 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II en cosmétique. Il est notamment appliqué sur la peau, les ongles ou les fibres kératiniques.

Par exemple, le composé de formule II peut être présent dans un vernis à ongles  
10 ou un produit de soin de la peau, un produit de maquillage ou un produit anti-âge, tout comme dans un produit capillaire de mise en forme, de soin des cheveux ou de coloration des cheveux.

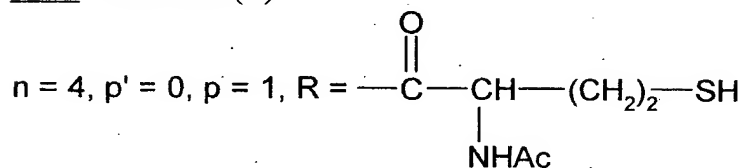
L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non  
15 limitatifs suivants.

#### EXEMPLES

On réalise trois polylysines de formule II et de configuration L conformes à l'invention, appelées Ex.1, Ex.2, et Ex.3 .

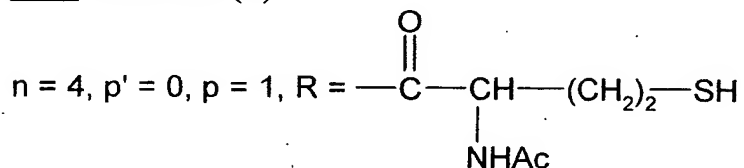
20

Ex. 1 : Structure (II)



avec un taux de greffage de 10 % (reste R = H), m moyen = 37.

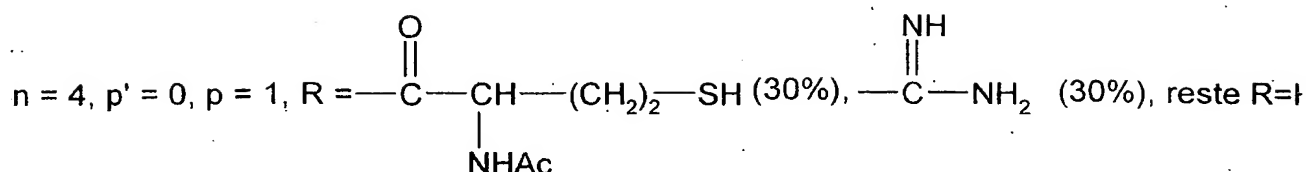
Ex. 2 : Structure (II)



25

avec un taux de greffage de 30 % (reste R = H), m moyen = 37.

Ex. 3 : Structure (II)



La structure étant partiellement salifiée (HCl)

### Synthèse de Ex. 1

- 5 On charge 25 g de solution aqueuse de polylysine Chisso (à 25 % de M.A. masse moyenne 4700) et 0,782 g de N-acétyl-homocystéinethiolactone.

### Mode opératoire

On dégaze la solution de polylysine par bullage d'argon.

- 10 A température ambiante et sous argon, on ajoute par petites fractions, en attendant la dissolution du réactif entre chaque addition, la N-acétyl-homocystéinethiolactone à la solution de polylysine sous agitation. On laisse sous agitation sous argon, pendant 24 heures, en suivant en CCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_3$  (15/4/1), la disparition du réactif et l'apparition de la fonction thiol sur le polymère qui ne migre pas, par révélation par le
- 15 nitroprussiate de sodium.

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  est conforme à la structure attendue.

- Ex. 2 a été préparé selon le même mode opératoire que l'exemple 1 en augmentant la
- 20 quantité de N-acétyl-homocystéinethiolactone (2,35 g).

On observe une rémanence à 10 shampooings pour Ex.1 et Ex.2.

- 25 Ex. 3 : (Polylysine aminée, guanylée à 30 % et thiolée à 30 %).

12 g de solution de polylysine sont partiellement salifiés par 0,5 ml d'acide chlorhydrique concentré ; après addition de 1,04 g de 1-H-pyrazole carboxamidine mono-hydrochloride, le milieu réactionnel est chauffé 2h00 à 40°C, sous agitation. (Suivi de la réaction par RMN  $^1\text{H}$ ).

- 30 Après extraction du pyrazole à l'éther éthylique, et dégazage sous argon, on ajoute à la solution aqueuse, toujours sous argon, 1,13 g de N-acétyl-homocystéine thiolactone ; on laisse agiter, sous argon, 16h00 à 40°C (suivi de la réaction par RMN et CCM), puis le pH de la solution est amené à 5, par ajout d'HCl concentré.

L'analyse RMN proton et  $^{13}\text{C}$  est conforme à la structure chlorhydrate attendue.

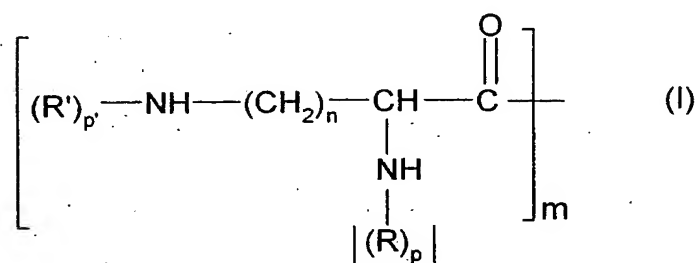
5

10



## REVENDICATIONS

1. Utilisation de poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de formule I, à fonction  
 5 thiol, pour former un dépôt rémanent sur les matières kératiniques, et notamment sur les  
 fibres kératiniques:



10

dans laquelle:

P différent de P' et P, P' = 0 ou 1

n = 3 ou 4

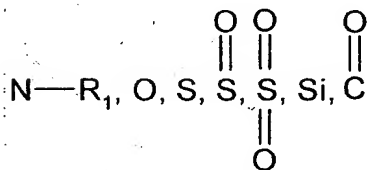
15

Si P' = 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- $\epsilon$  ;Si P = 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- $\alpha$ ;

20

Si P ou P' = 1, alors R ou R' = A-SH, avec

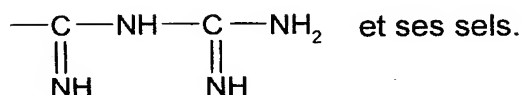
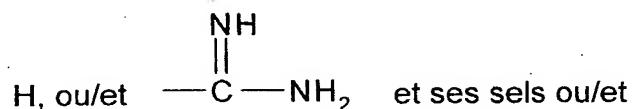
- A = chaîne hydrocarbonée en C-1 à C-30, saturée ou non, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéro-atomes ou fonctions tels



25

ou/et par un ou plusieurs cycles aromatiques ou non aromatiques (à 5, 6 ou 7 chaînons) et pouvant être substituée par un ou plusieurs groupements :  
 COOH, OH, NH<sub>2</sub>, alkyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy,  
 30 alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl,

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter



5

- $R_1 = \text{H}$ , alkyl (C-1 à C-8), acyl (C-1 à C-8), alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonyl, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyl, halogéno.

10

- A peut être également représenté par un cycle aromatique ou non aromatique à 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués par les mêmes groupements déjà listés pour la chaîne aliphatique.

- $m = 3$  à 10000.

15

2. Utilisation selon la revendication 1, les poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine répondant à la formule I dans laquelle:  $5 < m < 1000$ .

20

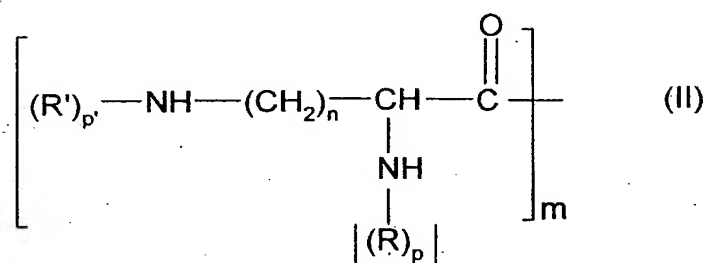
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, les poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine présentant un taux de greffage de fonction thiol supérieur ou égal à 1%.

25

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, les poly N- $\alpha$ - et N- $\epsilon$ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, étant en association avec au moins un actif cosmétique conventionnel pour former un dépôt rémanent sur les matières kératiniques.

5. Utilisation selon la revendication 4, l'actif cosmétique conventionnel étant un actif cosmétique conventionnel anionique, comme des colorants, conditionneurs, hydratants, émollients ou filtres solaires.

6. Dérivés de poly-N-ε et poly N-α-lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II ci-après:



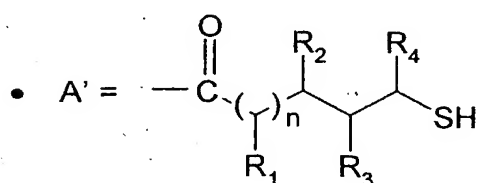
P différent de P' et P, P' = 0 ou 1  
n = 3 ou 4

Quand

- P' = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-ε ; quand P = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-α.

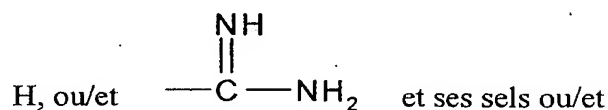
Quand

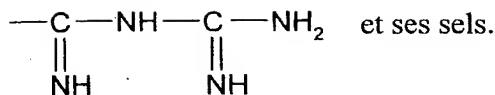
- P ou P' = 1, alors R ou R' = A'-SH



- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, alkyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy, alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl.

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter

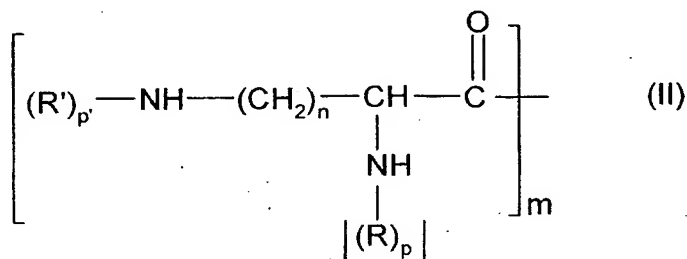




- $m = 3$  à 10000.

7. Dérivés de poly- N- ε et poly N-α-lysine et ornithine à fonction thiol selon la revendication 6, caractérisés par le fait que le taux de greffage de fonction thiol est supérieur ou égal à 1 %.

8. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un dérivé de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II ci-après:



15 P différent de P' et P, P' = 0 ou 1  
n = 3 ou 4

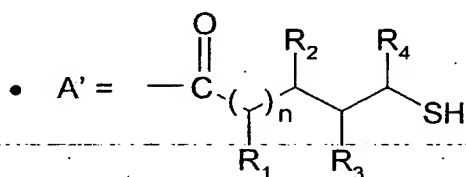
Quand

- $P' = 0$ , le NH voisin est engagé dans une polymérisation  $N-\epsilon$  ; quand  $P = 0$ , le NH voisin est engagé dans une polymérisation  $N-\alpha$ .

Quand

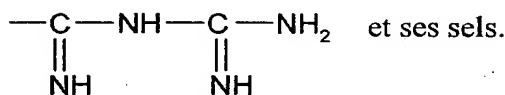
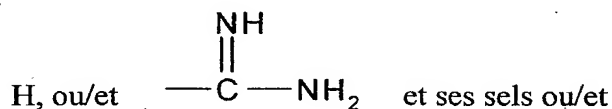
- P ou P' = 1, alors R ou R' = A'-SH

25



- $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, COOH, OH, NH_2$ , alkyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy, alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl.

5 sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter



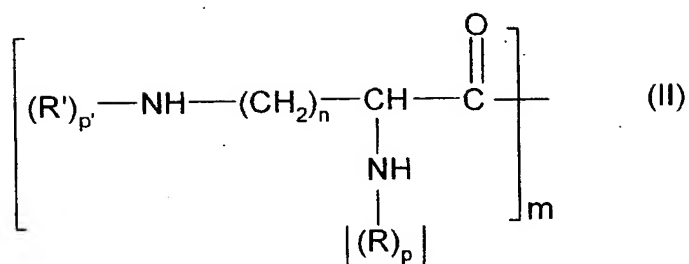
- $m = 3 \text{ à } 10000$ .

10 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que, le ou les dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol de formule II sont présentes à des concentrations comprises entre 0,05 et 30 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15

10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools, les esters, les cétones ou les silicones volatiles cycliques ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de  
20 préférence des alcools en  $C_1$ - $C_4$ .

11. Utilisation en cosmétique de dérivés de poly- N-  $\epsilon$  et poly N- $\alpha$ -lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II ci-après:



P différent de P' et P, P' = 0 ou 1  
n = 3 ou 4.

5

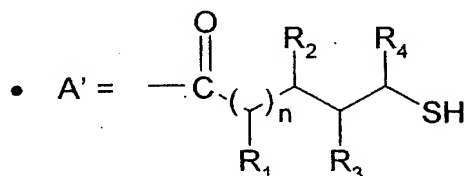
Quand

- P' = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-ε ; quand P = 0, le NH voisin est engagé dans une polymérisation N-α.

10

Quand

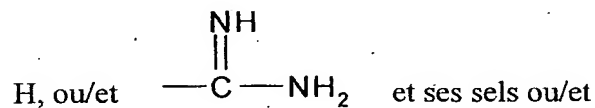
- P ou P' = 1, alors R ou R' = A'-SH



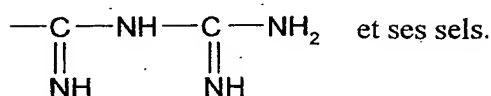
15

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, alkyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) amino, acyl (C-1 à C-8) oxy, alkyl (C-1 à C-8) oxycarbonylamino, alkyl (C-1 à C-8) amino-carbonyloxy, halogéno, alkyl (C-1 à C-8) aminocarbonyl.

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter



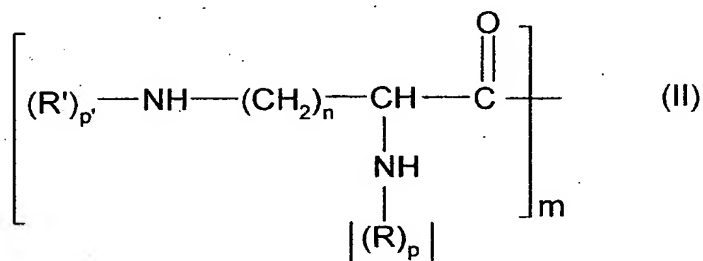
20

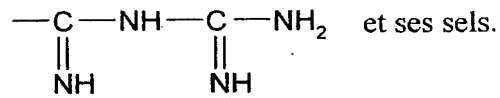
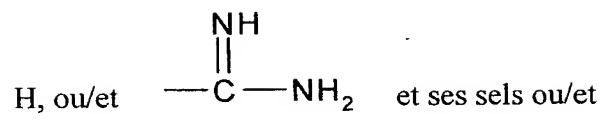


- m = 3 à 10000.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le dérivé de poly-N-ε et poly N-α-lysine et ornithine à fonction thiol répondant à la formule II est appliqué sur la peau, les ongles ou les fibres kératiniques.

13 Procédé de préparation de dérivés de poly- N-ε et poly N-α-lysine et ornithine à fonction thiol de formule II ci-après:





- $m = 3 \text{ à } 10000$ ,

5 par réaction, sous atmosphère inerte, de poly-N-ε-lysine ou de poly-N-ε-lysine à fonction guanidine ou biguanide avec une thiolactone.





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA03134/BN/FB	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304575	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Dérivé de N-alpha et N-epsilon-lysine et ornithine à fonction thiol et leur utilisation en cosmétique			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).</b>			
Nom		PHILIPPE	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	34, Rue Pierre et Marie Curie	
	Code postal et ville	91320	WISSOUS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ANDREAN	
Prénoms		Hervé	
Adresse	Rue	203, Rue d'Alésia	
	Code postal et ville	75014	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>			
<b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>			
<b>OU DU MANDATAIRE</b>			
<b>(Nom et qualité du signataire)</b>			
09 Janvier 2004			
Françoise BOURDEAU			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**